

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-165805

(P2003-165805A)

(43) 公開日 平成15年6月10日 (2003. 6. 10)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I .	データベース (参考)
C 0 8 F 2/38		C 0 8 F 2/38	4 J 0 1 1
2/06		2/06	4 J 1 0 0
20/56		20/56	
26/06		26/06	
C 1 0 L 3/06		C 1 0 L 3/00	A
審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 8 頁)			

(21) 出願番号 特願2001-363226 (P2001-363226)

(22) 出願日 平成13年11月28日 (2001. 11. 28)

(71) 出願人 000006035

三菱レイヨン株式会社

東京都港区港南一丁目6番41号

(72) 発明者 瀬谷 昌明

神奈川県横浜市鶴見区大黒町10番1号 三

菱レイヨン株式会社化成品開発研究所内

(72) 発明者 遠山 昌之

神奈川県横浜市鶴見区大黒町10番1号 三

菱レイヨン株式会社化成品開発研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 両親媒性重合体の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 高いガスハイドレート生成制御能を有する両親媒性重合体の製造方法を提供する。

【解決手段】 エチレングリコール等の重合溶媒に、N-イソプロピルメタクリルアミド等の両親媒性モノマー、2, 2'-アゾビス (2-メチルブチロニトリル) 等の開始剤、および2-メルカプトエタノール等の非イオン性の連鎖移動剤を滴下しながら重合することの特徴とする重合体の製造方法。上記製造方法により得られた重合体よりなるハイドレート生成制御剤。上記製造方法により得られた重合体を用いたハイドレート生成制御方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 重合溶媒に、両親媒性モノマー、開始剤および非イオン性の連鎖移動剤を滴下しながら重合することを特徴とする重合体の製造方法。

【請求項2】 両親媒性モノマーがN-イソプロピルメタクリルアミドである請求項1記載の重合体の製造方法。

【請求項3】 請求項1または2記載の製造方法により得られた重合体よりなるハイドレート生成制御剤。

【請求項4】 請求項1または2記載の製造方法により得られた重合体を用いたハイドレート生成制御方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ガスハイドレートの生成制御剤等として有用な重合体の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】両親媒性モノマーを成分として含む重合体は、医療、医薬、農業、アクチュエーター、化粧品、洗剤、ハイドレート生成制御剤等、様々な分野での応用が期待されている。なかでも、メタン、エタン等の炭化水素や炭酸ガス等の種々の気体分子が溶解した水性媒体を特定の温度と圧力下におくことによって生成するガスハイドレートの生成制御剤としての使用が期待されている。

【0003】例えば、原油や天然ガスの採掘、輸送中にガスハイドレートが生成し、パイプラインの閉塞等を引き起こし、安全かつ連続的に操業する上で大きな障害となることから、ガスハイドレートの生成を抑制する添加剤が要望されている。また、油田等の掘削の際には、掘削用泥水内でのガスハイドレートの生成により泥水の循環が阻害され、場合によっては掘削が不可能となるためガスハイドレートの生成を抑制する技術が要望されるが、掘削中の地層にガスハイドレートが存在する場合、その分解による圧力の上昇等で危険な状態となることから同時にガスハイドレートの分解を抑制する効果を有することが要望される。

【0004】一方、ガスハイドレートは高压低温条件下で天然に存在していることが知られており、天然のメタンハイドレートを安定な状態で安全に取り出す方法が望まれている。また、燃料用ガス、特にメタンガスの輸送・貯蔵には通常LNG（液化天然ガス）とする手法が用いられるが、LNG基地およびLNG輸送タンカー等は建設・建造コストが膨大なものとなるため、小規模なガス田には適しておらず、小規模ガス田の開発の障害ともなっている。このような小規模ガス田の場合、ガスハイドレートを天然ガス輸送・貯蔵に利用することにより、LNGと比較してコスト的に有利となると考えられており、例えば、ガスハイドレート生成制御剤により、より温和な条件で貯蔵安定化させることで、さらにコストを

低減できることになる。

【0005】以上のように、水を含んだメタン等の掘削ガスをパイプラインを用いて輸送する場合にはガスハイドレートの生成阻害および生成遅延、油田等の掘削においては、生成阻害および生成遅延の他に、分解抑制効果が要望される。また、取り出したガスハイドレートを運搬・貯蔵する場合には生成促進および安定化、ガスハイドレートを海底や地底等から取り出す場合にはガスハイドレートの分解促進および／または生成阻害あるいは安定化等の制御、そして、メタン等のガスの貯蔵手段としてガスハイドレートを利用する場合には安定化および分解遅延、等のように、次のような一見相反する性能を両立させることがガスハイドレートの生成制御剤に要求される。

【0006】(1) ガスハイドレートの生成を阻害する（平衡論的生成阻害）、あるいは生成速度を遅くする（速度論的生成阻害・生成遅延）。

【0007】(2) ガスハイドレートの生成を促進する（平衡論的安定化、速度論的生成促進）、あるいは生成したガスハイドレートの分解速度を遅くする（速度論的安定化・分解遅延）。

【0008】これら、一見相反する効果を併せ持つ生成制御剤が、特開2000-273475公報、特開2001-164274公報、特開2001-234182公報、特開2001-139965公報、特開2001-139966公報、特開2001-164276公報、特開2001-187890公報に提案されている。また、ハイドレート生成抑制用ポリマーとしては、国際公開WO98/53007号公報、国際公開WO97/07320号公報、国際公開WO96/41786号公報等に提案されている。

【0009】これらのポリマーは、通常、ラジカル重合で製造される。また、低分子量の水溶性重合体を得る一般的な方法として、連鎖移動剤としてメルカプタンを使用することが知られている。

【0010】例えば、特開2000-23008公報では、N-イソプロピル（メタ）アクリルアミドを水溶媒系で、水溶性のアゾ開始剤を使用し、下限臨界共溶温度未満の温度で重合する方法が提案されている。特開2000-297105公報では、両親媒性モノマーを水溶媒中、水溶性重合開始剤で重合する方法が提案されている。

【0011】また、特開2000-119343公報では、N-イソプロピル（メタ）アクリルアミド単量体を含んでなる組成物を、システアミンの存在下に重合する方法が提案されている。

【0012】さらに、特開2000-186121公報では、単独単量体が曇点を有する単量体と解離性基を有する単量体を解離性基を有するメルカプタン等の存在下で共重合させる重合体の曇点向上方法が提案されている。

る。その実施例では、重合容器に単量体溶液と連鎖移動剤を仕込み、そこへ単量体溶液、連鎖移動剤および開始剤を滴下しながら重合する方法が記載されている。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】以上のように、両親媒性ポリマーについて、様々な重合方法が開示されているが、本発明の課題は、優れた性能、特にガスハイドレート生成制御能を有する重合体の製造方法を提供することにある。

【0014】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、両親媒性モノマーを重合する際の方法を工夫することにより、優れた性能を有する重合体が見出されし本発明に到達した。すなわち、本発明は、重合溶媒に、両親媒性モノマー、開始剤および非イオン性の連鎖移動剤を滴下しながら重合することを特徴とする重合体の製造方法である。

【0015】

【発明の実施の形態】本発明の両親媒性モノマーとは、親水基と疎水基の両方を有し、かつ、重合可能な基を持つものである。例えば、「水にも、水と混和しない溶媒（一般的には非水性溶媒と呼ばれる）にも可溶であるモノマー」であって、重合性を有するものである。ただし、本発明においては、モノマーとしては明確な両親媒性を示さなくとも、ポリマーとなった時に両親媒性を示すものも便宜上両親媒性モノマーであるものとする。

【0016】両親媒性モノマーとしては、例えば、N-エチル（メタ）アクリルアミド、N-シクロプロピル（メタ）アクリルアミド、N-イソプロピル（メタ）アクリルアミド、N-n-プロピル（メタ）アクリルアミド、N-メチル-N-エチル（メタ）アクリルアミド、N、N-ジエチル（メタ）アクリルアミド、N-メチル-N-イソプロピル（メタ）アクリルアミド、N-メチル-N-n-プロピル（メタ）アクリルアミド、N-（メタ）アクリロイルピロリジン、N-（メタ）アクリロイルペリジン、N-2-エトキシエチル（メタ）アクリルアミド、N-3-メトキシプロピル（メタ）アクリルアミド、N-3-エトキシプロピル（メタ）アクリルアミド、N-3-イソプロポキシプロピル（メタ）アクリルアミド、N-3-（2-メトキシエトキシ）プロピル（メタ）アクリルアミド、N-3-（2-メトキシエトキシ）プロピル（メタ）アクリルアミド、N-テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリルアミド、N-1-メチル-2-メトキシエチル（メタ）アクリルアミド、N-1-メトキシメチルプロピル（メタ）アクリルアミド、N-（2，2-ジメトキシエチル）-N-（メタ）アクリルアミド、N-（1，3-ジオキソラン-2-イルメチル）-N-（メタ）アクリルアミド、N-2-メトキシエチル-N-（メタ）アクリルアミド、N-2-メトキシエチル-N-n-プロピル（メタ）アクリルア

ミド、N-2-メトキシエチル-N-イソプロピル（メタ）アクリルアミド、N、N-ジ（2-メトキシエチル）（メタ）アクリルアミド、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクタム、N-イソプロベニルピロリドン、N-イソプロベニルカプロラクタム等が挙げられる。

【0017】これらの中でも、N-エチルメタクリルアミド、N-シクロプロピルメタクリルアミド、N-イソプロピルメタクリルアミド、N-n-プロピルメタクリルアミド、N-メチル-N-エチルメタクリルアミド、N、N-ジエチルメタクリルアミド、N-メチル-N-イソプロピルメタクリルアミド、N-メチル-N-n-プロピルメタクリルアミド、N-メタクリロイルピロリジン、N-メタクリロイルペリジン、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクタムが好ましい。これらのなかでも特に、イソプロピルメタクリルアミドが好ましい。

【0018】特にN-イソプロピルメタクリルアミド単量体を含有することで、非常に高いハイドレート生成制御能を有するポリマーが得られる。

【0019】本発明で使用する開始剤に限定はないが、アゾ開始剤、過酸化物、レドックス開始剤、光開始剤等、および、それらの併用が可能である。

【0020】アゾ開始剤としては、非イオン性の2，2'-アゾビス（2-メチルブチロニトリル）、2，2'-アゾビス（4-メトキシ-2，4-ジメチルバレロニトリル）、2，2'-アゾビス（2，4-ジメチルバレロニトリル）、2，2'-アゾビスイソブチロニトリル、2-フェニルアゾ-4-メトキシ-2，4-ジメチルバレロニトリル、2，2'-アゾビス〔2-メチル-N-〔1，1-ビス（ヒドロキシメチル）-2-ヒドロキシエチル〕プロピオンアミド〕、2，2'-アゾビス〔2-メチル-N-〔1，1-ビス（ヒドロキシメチル）エチル〕プロピオンアミド〕、2，2'-アゾビス〔2-メチル-N-（2-ヒドロキシエチル）-プロピオンアミド〕、2，2'-アゾビス（2-メチルプロピオンアミド）二水和物、2，2'-アゾビス（2，4，4-トリメチルペンタン）、ジメチル2，2'-アゾビス（2-メチルプロピオネート）、2，2'-アゾビス〔2-（ヒドロキシメチル）プロピオンニトリル〕、2-シアノ-2-プロピルアゾホルムアミド、イオン性の4，4'-アゾビス（4-シアノバレリクアシッド）、2，2'-アゾビス〔N-（2-カルボキシエチル）-2-メチルプロピオンアミジン〕二水和物、2，2'-アゾビス〔2-（5-メチル-2-イミダゾリン-2-イル）プロパン〕二塩酸塩、2，2'-アゾビス〔2-（2-イミダゾリン-2-イル）プロパン〕二塩酸塩、2，2'-アゾビス〔2-（2-イミダゾリン-2-イル）プロパン〕二硫酸塩二水和物、2，2'-アゾビス〔2-（3，4，5，6-テトラヒドロピリミジ

ン-2-イル)プロパン}二塩酸塩、2, 2'-アゾビス{2-[1-(2-ヒドロキシエチル)-2-イミダゾリン-2-イル]プロパン}二塩酸塩、2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩、2, 2'-アゾビス{2-[N-(2-カルボキシエチル)アミノ]プロパン}等が挙げられる。

【0021】非イオン性の2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2-フェニルアゾ-4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル、2, 2'-アゾビス{2-メチル-N-[1, 1-ビス(ヒドロキシメチル)-2-ヒドロキシエチル]プロピオンアミド}、2, 2'-アゾビス{2-メチル-N-[1, 1-ビス(ヒドロキシメチル)エチル]プロピオンアミド}、2, 2'-アゾビス[2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)-プロピオンアミド]、2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミド)二水和物、2, 2'-アゾビス(2, 4, 4-トリメチルペンタン)、ジメチル2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)、2, 2'-アゾビス[2-(ヒドロキシメチル)プロピオンニトリル]、2-シアノ-2-プロピルアゾホルムアミドが好ましい。特に2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)が好ましい。

【0022】過酸化物としては、イソブチルパーオキサイド、 α , α' -ビス(ネオデカノイルパーオキシ)ジイソプロピルベンゼン、クミルパーオキシネオデカノエート、ジ-n-プロピルパーオキシジカーボネート、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシネオデカノエート、ビス(4-tert-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート、1-シクロヘキシル-1-メチルエチルパーオキシネオデカノエート、ジ-2-エトキシエチルパーオキシジカーボネート、ジ(2-エチルヘキシルパーオキシ)ジカーボネート、tert-ヘキシルパーオキシネオデカノエート、ジメトキシブチルパーオキシジカーボネート、ジ(3-メチル-3-メトキシブチルパーオキシ)ジカーボネート、tert-ブチルパーオキシネオデカノエート、tert-ヘキシルパーオキシニバレート、tert-ブチルパーオキシニバレート、3, 5, 5-トリメチルヘキサノイルパーオキサイド、オクタノイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、ステアロイルパーオキサイド、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、サクシニックパーオキサイド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(2-エチルヘキサノイルパーオキシ)ヘキサン、1-シクロヘキシル-1-メチルエチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエ

ート、tert-ヘキシルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、tert-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、m-トルイルベンゾイルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、tert-ブチルパーオキシイソブチレート、ジ-tert-ブチルパーオキシ-2-メチルシクロヘキサン、1, 1-ビス(tert-ヘキシルパーオキシ)-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 1-ビス(tert-ヘキシルパーオキシ)シクロヘキサン、1, 1-ビス(tert-ブチルパーオキシ)-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキサン、過酸化水素等が挙げられる。また、レッドックス開始剤や光開始剤を併用しても良い。

【0023】本発明の方法で製造される重合体は、両親媒性モノマーの単独重合体あるいは両親媒性モノマーと共重合可能な単量体との共重合体であり、両親媒性モノマー成分を50モル%以上含有することが好ましい。

【0024】両親媒性モノマーと共重合可能な単量体としては、例えば、親水性のモノマーとして、N-(メタ)アクリルアミド、N-メチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、N-(メタ)アクリロイルメチルホモピペラジン、N-(メタ)アクリロイルメチルピペラジン、N-2-ヒドロキシエチル-N-(メタ)アクリルアミド、N-3-ヒドロキシアプロピル(メタ)アクリルアミド、N-2-メトキシエチル(メタ)アクリルアミド、N-3-モルホリノプロピル(メタ)アクリルアミド、N-(メタ)アクリロイルモルホリン、N-2-メトキシエチル-N-メチル(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリル酸およびその塩類、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、エチレングリコール(メタ)アクリレート、ジエチレングリコール(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、プロピレングリコール(メタ)アクリレート、ブタンジオール(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパン(メタ)アクリレート、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミドプロピル(メタ)アクリルアミド、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、2-ビニル-2-オキサゾリン、2-ビニル-4-メチル-2-オキサゾリン、2-イソプロピル-2-オキサゾリン、N-ビニルアセトアミド、N-ビニル-N-メチルアセトアミド、N-ビニルホルムアミド、N-ビニル-N-メチルホルムアミド、N-ビニル-N-n-プロピルプロピオンアミド、N-ビニル-N-メチルプロピオンアミド、N-ビニル-N-i-プロピルプロピオンアミド、N-ビニルプロピオンアミド、ビニルブチレート、N-アリルアミド、マレイン酸、ビニルイミダゾール、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレートメチルクロライド塩、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレートベンジルクロライド塩、2-(メタ)アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸およびその塩類、(メタ)アクリルアミドメタンス

ルホン酸およびその塩類、(メタ)アクリルアミドエタンスルホン酸およびその塩類、2-(メタ)アクリルアミド-n-ブタンスルホン酸およびその塩類、グリコシルオキシエチルアクリレート、グリコシルオキシエチルメタクリレート、グリコシルオキシエチル- α -エチルアクリレート、グリコシルオキシエチル- β -メチルアクリレート、グリコシルオキシエチル- β 、 β -ジメチルアクリレート、グリコシルオキシエチル- β -エチルアクリレート、グリコシルオキシエチル- β 、 β -ジエチルアクリレート、エチレングリコール、プロピレングリコール等が挙げられる。さらには、例えば疎水性モノマーとして、アルキル(メタ)アクリレート類、アルキル(メタ)アクリルアミド類、複素環(メタ)アクリレート類、複素環(メタ)アクリルアミド類、ベンゼン環に置換基として低級アルキル基もしくはハロゲン原子を有していてもよいビニルベンゼン類等が挙げられる。これら共重合する単量体は、非イオン性であるものを使用することが好ましい。

【0025】本発明で得られる重合体の分子量は、重量平均分子量で500~10,000の範囲内が好ましい。重量平均分子量は小さいほど水中でのポリマー分子の運動性が高くなることから、ガスハイドレートに対する生成制御能が高くなり、大きいほどポリマー中の生成制御能を示す部位の割合が高くなる。

【0026】本発明の重合体の製造方法としては、例えば、水溶液重合、有機溶媒を用いた溶液重合、沈澱析出重合、乳化重合、逆相乳化重合、ソープフリー重合、懸濁重合、逆相懸濁重合等により製造する方法が挙げられる。この中でも特に溶液重合、沈澱析出重合、乳化重合、ソープフリー重合が好ましく、なかでも溶液重合がより好ましい。本発明の重合体の製造方法では、重合溶媒に、N-イソプロピルメタクリルアミド等の両親媒性モノマー、開始剤、および非イオン性の連鎖移動剤を滴下しながら重合する。

【0027】重合溶媒としては、メタノール、エタノール、ブタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-プロパンジオール、グリセロール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルブチルケトン等のケトン類、ジエチルエーテル、1,4-ジオキサン、テトラヒドロフラン、2-エトキシエタノール、2-メトキシエタノール、2-(2-メトキシエトキシエタノール)等のエーテル類、酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピオン酸メチル等のエステル類、(メチル)ピロリドン等のアミド類、アセトニトリル等のニトリル類よりなる群から選ばれた少なくとも1種が使用される。好ましくはメタノール、エタノール、ブタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-プロパンジオール、グリセロール等のアルコール類、なかでも多官能アルコールが好ましく、より好ましくはエチレングリコールであるが他の溶媒が混合してい

ても良い。

【0028】また、重合において使用する非イオン性の連鎖移動剤としては、例えば、n-ブチルメルカプタン、n-オクチルメルカプタン等のアルキルメルカプタン類、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、n-ブチルアルデヒド、イソブチルアルデヒド、ジアセチルスルフィド、エチルチオグリコレート、2-メルカプトエタノール、1,3-メルカプトプロパノール、3-メルカプト-1,2-プロパンジオール、1,4-メルカプトブタノール、ジエタノールスルフィド、チオジグリコール、エチルチオエタノール、チオ尿素、アリルアルコール等が挙げられる。中でも、アルキルメルカプタン類、n-ブチルアルデヒド、イソブチルアルデヒド、ジアセチルスルフィド、エチルチオグリコレート、2-メルカプトエタノール、1,3-メルカプトプロパノール、3-メルカプト-1,2-プロパンジオールが好ましい。これらの中でも、2-メルカプトエタノール、1,3-メルカプトプロパノール、3-メルカプト-1,2-プロパンジオール等の水酸基を有するメルカプタン類は、得られるポリマーのガスハイドレート生成制御能が高くなるので好ましい。

【0029】本発明では、これら両親媒性モノマー、開始剤、および非イオン性の連鎖移動剤を滴下しながら重合する。滴下の方法は、両親媒性モノマー、開始剤、および非イオン性連鎖移動剤を混合して重合系へ滴下してもよく、それぞれ別々に、あるいは、2種類を混合して滴下しても良い。

【0030】滴下の際には、前記の重合溶媒、メタノール、エタノール、ブタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-プロパンジオール、グリセロール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルブチルケトン等のケトン類、ジエチルエーテル、1,4-ジオキサン、テトラヒドロフラン、2-エトキシエタノール、2-メトキシエタノール、2-(2-メトキシエトキシエタノール)等のエーテル類、酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピオン酸メチル等のエステル類、(メチル)ピロリドン等のアミド類、アセトニトリル等のニトリル類よりなる群から選ばれた少なくとも1種を滴下溶媒として使用してもよい。特に、アルコール類が好ましく、中でもメタノール、ブタノール、エチレングリコールが好ましい。特に好ましくはエチレングリコールである。これらの溶媒は、そのまま重合系内に残してもかまわないし、場合によっては、除去しながら重合を行っても良い。

【0031】滴下に要する時間は、その開始剤系等により異なるが、15分~12時間、好ましくは30分~6時間である。重合を行う温度は、その開始剤系等により異なるが、40~150℃、好ましくは60~130℃、さらに好ましくは80℃~120℃である。

【0032】本発明で得られるポリマーの重量平均分子

量は、例えば「Mori et al, Anal.Chem., 55, 2414-2416 (1983).」等に記載の公知の手法で求めることが出来る。

【0033】本発明で得られた重合体は、特にハイドレート生成制御剤として有用である。

【0034】本発明のガスハイドレートの生成制御方法は前述した本発明のガスハイドレートの生成制御剤をガスハイドレートが生成可能な系に添加するものである。ガスハイドレートの生成制御剤としてはその他の生成制御剤を併用してもよい。併用できる生成制御剤としては、例えば、親水性ポリマー、エチレングリコール、トリエチレングリコール、メタノール、エタノール、アセトン等が挙げられるが、エチレングリコール、親水性ポリマーが好ましい。その他の生成制御剤を併用する場合、本発明で得られる重合体の割合は生成制御剤中に通常1~80質量%であり、好ましくは20~60質量%、特に好ましくは30~60質量%である。

【0035】ここで「ガスハイドレートが生成可能な系」とは、例えば、J. Long, A. Lederhos, A. Sum, R. Christiansen, E. D. Sloan; Prep. 73rd Ann. GPA Conv., 1994, 1~9ページに記載されているような、ガスハイドレートを形成する物質が水性溶媒に溶解した系等を指す。このような系は、特定の圧力・温度条件下で、ガスハイドレートが結晶物として析出する。

【0036】ガスハイドレートを形成する物質としては、二酸化炭素、窒素、酸素、硫化水素、アルゴン、キセノン、メタン、エタン、プロパン等の気体やテトラヒドロフラン等の液体が挙げられる。

【0037】また、ガスハイドレートが生成可能な系としては、例えば、天然ガス井や油井において、水や海水等の水性溶媒にエタンやプロパン等の気体が溶解した水相が、液化ガスや原油等の油相中に懸濁・分散した状態で存在する系や、該水相中に天然ガス等の気相が存在する系等が挙げられる。

【0038】ガスハイドレートが生成可能な系に本発明のガスハイドレート生成制御剤を添加する方法は特に限定されないが、水および/または水と混和性の溶媒に溶解した後に添加することが好ましい。水と混和性の溶媒とは、水と任意の割合で混合する溶媒をいい、例えば、メタノール、エタノール、アセトン、エチレングリコールが挙げられる。

【0039】ガスハイドレートの生成制御剤を添加する量は、ガスハイドレートが生成可能な系に含まれる自由水100質量部に対して下限値は0.01質量部以上が好ましく1質量部以上がより好ましい。また上限値は100質量部以下が好ましく50質量部以下がより好ましい。ガスハイドレートの生成制御剤を添加する量は、多いほどガスハイドレートの安定化効果が向上し、少ないほど系の粘度が低くなり流動性が向上する。

【0040】本発明のガスハイドレートの生成制御剤を

使用する際には、例えば、防錆剤、潤滑剤、分散剤、スケール付着防止剤、腐食防止剤等の種々の添加剤を併用してもよい。

【0041】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0042】＜得られた重合溶液の有効分の測定＞重合溶液中のエチレングリコール、メタノール、残存N-イソプロピルメタクリルアミド単量体量をガスクロマトグラフィーで測定し、残りを有効分とした。

【0043】＜ポリマー分子量測定装置＞ポリマーの分子量は以下の装置および測定条件で測定した。

【0044】装置：東ソー社製 8010システム (RI検出器)

カラム：Shodex GPC KD-806M(8×300mm)

Ultrahydrogel 120 6μ(8×300mm)

カラム温度：40℃ (恒温槽)

移動相：ジメチルホルムアミド 0.01M臭化リチウム

流速：0.8ml/min

分子量換算用標準ポリマー：標準ポリエチレングリコール

サンプル濃度：0.1質量% (DMF/LiBr溶液)

＜ハイドレート生成制御剤の評価装置＞ガスハイドレート生成制御剤のガスハイドレート生成阻害性能の指標となるガスハイドレートの生成温度、およびガスハイドレート安定化性能の指標となるガスハイドレートの分解終了温度は、図1に示した装置を使用して測定した。

【0045】この装置において、反応高圧セル4は内容量100mlで、20MPaまでの常用耐圧設計となっている。このセルには、ガス導入ライン1、液導入ライン2、バージライン3、セル内温度計5、セル内圧力計6および反応セル内攪拌機7が備えられている。セル全体は恒温槽8の内部に収められており、セル内温度は恒温槽8の温度により調節できる。反応高圧セル4には、直径3cmの内部観測用窓(図示せず)を3カ所に設けてあり、セル内部の様子が観察できるようになっている。

【0046】＜生成阻害性能の評価方法＞ガスハイドレート生成阻害性能は、次のように評価した。すなわち、液導入ライン2より評価対象であるガスハイドレートの生成制御剤の0.5質量%水溶液を導入し、ガス導入ライン1よりメタンガスを導入してセル内部の圧力を10MPaとし、セル内温度をその圧力におけるメタンハイドレートの生成平衡温度よりも明らかに高い温度である20℃に設定した。その後セル内部を攪拌しつつ4℃/hrで徐々にセル内温度を低下させると、ある温度においてセル内部にメタンハイドレートが生成する様子が観察される。メタンハイドレートの生成によりセル内圧力は低下し、同時にガスハイドレートの生成は発熱反応

であるため、セル内温度はわずかに上昇する。この圧力が大きく低下し始める時のセル内温度、すなわちメタンハイドレートの生成温度が低いほどガスハイドレート生成阻害性能が大きいと評価した。本評価における添加剤無しでの値は、8.9℃であった。

【0047】＜平衡論的安定化性能の評価方法＞平衡論的安定化性能は、次のように評価した。すなわち、前述した性能の評価でメタンハイドレートの生成温度を測定した後、そのメタンハイドレートの生成開始温度よりも2℃恒温槽温度を下げ、セル内圧力とセル内温度が一定となるまで放置する。その後、セル内温度を4℃/hrで上昇させると徐々にセル内のメタンハイドレートが分解を始め、最終的に完全に水とメタンガスに分離する。この時のセル内温度、すなわちメタンハイドレートの分解終了温度が高いほどガスハイドレートに対する平衡論的安定化性能が大きいと評価した。

【0048】本評価における添加剤無しでの値は、14.2℃であった。

【0049】＜速度論的安定化性能の評価方法＞速度論的にガスハイドレートの分解速度を減少させてガスハイドレートの分解を遅延させる速度論的安定化性能は次のように評価した。すなわち、前述の生成阻害性能の評価でメタンハイドレートの生成温度を測定したのと同様の手順でメタンハイドレートを生成させた後、恒温槽温度を2℃とし、セル内圧力とセル内温度が一定となるまで放置する。その後、セル内のメタンガスを排出してセル内圧力を2MPaとする。この条件でセルを密閉し、セル内圧力が一定となるまでの時間を測定した。この時間（以下「速度論的分解遅延時間」という。）が長いほどメタンハイドレートの分解における速度論的安定化性能が大きいと評価した。本評価における添加剤無しでの値は、40分であった。

【0050】実施例1

攪拌装置、溶媒留出装置、窒素導入管、熱電対をセットした1000mlセパラブルフラスコ中に、エチレングリコール100gを加え、気相部へ窒素を導入しながら、オイルバスにつけて100℃に加熱攪拌した。こ

こに、0gに溶かしたN-イソプロピルメタクリルアミド（三菱レイヨン社製）160g、チオグリセロール6g、2,2'-アゾビス（2-メチルプロピルニトリル）（和光純薬工業社製：V-59）1.0g、ならびに2,2'-アゾビス（シクロヘキサノ-1-カルボニトリル）（和光純薬工業社製：V-40）0.5gを100℃で4時間かけて滴下した。重合溶液の温度が100℃となるようメタノール等の低沸点物を系外へ留出させながら重合を行った。滴下終了後、1時間、100℃で攪拌を継続し、重合体溶液を得た。このようにして得られた重合体について、ジメチルホルムアミド/臭化リチウム溶液を移動相としたGPCを用いて分子量を測定した結果を表1に示す。このようにして得られた反応物を有効分換算で0.5質量%濃度となるように蒸留水で希釈しガスハイドレート生成制御能を測定した。この際の、ガスハイドレート制御能を表1に示す。

【0051】比較例1

攪拌装置、冷却管、窒素導入管、熱電対をセットした1000mlセパラブルフラスコ中に、エチレングリコール140g、およびメタノール10gを加え、オイルバスにつけて40℃に加熱攪拌しながら、N-イソプロピルメタクリルアミド（三菱レイヨン社製）160g、およびチオグリセロール6gを入れた後、気相部へ窒素導入を開始した。その後、60℃まで加熱したのち、攪拌しながら、2,2'-アゾビス（2-メチルプロピルニトリル）（和光純薬工業社製：V-59）1.0g、および2,2'-アゾビス（シクロヘキサノ-1-カルボニトリル）（和光純薬工業社製：V-40）0.5gを加え、更に加熱し、100℃で4時間攪拌して重合を行った。このようにして得られたN-イソプロピルメタクリルアミド重合体について、ジメチルホルムアミド/臭化リチウム溶液を移動相としたGPCを用いて分子量を測定した結果を表1に示す。このようにして得られた重合液を有効分換算で0.5質量%濃度となるように蒸留水で希釈しガスハイドレート生成制御能を測定した。ガスハイドレート制御性能の結果を表1に示す。

【0052】

【表1】

実施例 及び 比較例	重量平均 分子量	ハイドレート 生成温度 (℃)	ハイドレート 分解終了温度 (℃)	速度論的 分解遅延時間 (分)
実施例1	2,100	2.8	27.0	690
比較例1	3,200	3.3	26.1	630

【0053】

【発明の効果】本発明の両親媒性重合体の製造方法により、高いハイドレート制御能を有する重合体を作成することが出来る。

【図面の簡単な説明】

【図1】 ガスハイドレートの生成制御剤の性能評価するための装置の概略構成図。

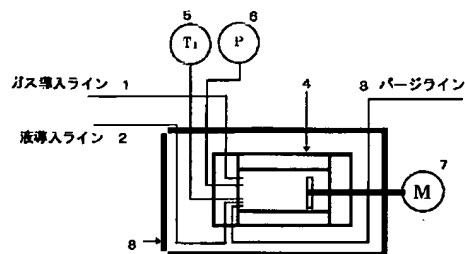
【符号の説明】

- 1 ガス導入ライン
- 2 液導入ライン
- 3 パージライン
- 4 反応用高圧セル
- 5 反応セル内温度計
- 6 反応セル内圧力計

7 反応セル内攪拌機

8 恒温槽

【図1】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4J011 HA04 NA25 NA26 NA30 NB04
4J100 AM17P AM19P AM21P AQ06P
AQ08P BA02P BA05P BA06P
BC53P BC58P CA01 FA04
FA19 JA15